

POLYURETHANE ADHESIVE COMPOSITION AND COATED PRODUCT USING THE COMPOSITION

Patent number: JP2000073040
Publication date: 2000-03-07
Inventor: NAKAMURA NAOTOSHI; WATANABE NORIBUMI; MASHITA YUKIFUMI;
SUZUKI YOSHIKO; YOSHIDA MITSUO
Applicant: TOYO INK MFG CO LTD
Classification:
- international: C09J175/04; C09J7/02
- european:
Application number: JP19980246140 19980831
Priority number(s):

Abstract of JP2000073040

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyurethane adhesive composition capable of providing coated products having sufficient repeatability by mixing a polyfunctional isocyanate compound with polyurethane polyol obtained using two kinds of catalysts.

SOLUTION: This adhesive composition comprises (A) a polyurethane polyol containing hydroxyl groups at the terminals and obtained by reacting a polyester polyol and a polyether polyol with an organic polyisocyanate in the presence of two kinds of catalysts, and (B) a polyfunctional isocyanate compound. At least one of two kinds of the catalysts is preferably an organic metal compound such as an organic tin compound. The combination of two kinds of the catalysts is preferably a tin-based catalyst/tin-based catalyst combination, more preferably a 2-ethylhexanoic acid tin salt/dibutyl tin dilaurate combination in a weight ratio of <1. Thereby, the colorless and transparent adhesive having a high cohesive force and hardly leaving the adhesive when peeled can be provided.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-73040

(P2000-73040A)

(43) 公開日 平成12年3月7日(2000.3.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 J 175/04		C 0 9 J 175/04	4 J 0 0 4
7/02		7/02	Z 4 J 0 3 4
// C 0 8 G 18/22		C 0 8 G 18/22	4 J 0 4 0
18/42		18/42	Z
18/48		18/48	Z
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-246140

(22) 出願日 平成10年8月31日(1998.8.31)

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 中村 尚稔

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋イン
キ製造株式会社内

(72) 発明者 渡辺 紀文

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋イン
キ製造株式会社内

(72) 発明者 真下 幸文

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋イン
キ製造株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン粘着剤組成物及び該組成物を用いた塗工物

(57) 【要約】

【課題】 アクリル系粘着剤を用いた塗工物の剥離時の糊残り、粘着力の上昇、安定な微粘着が得にくいという欠点、ウレタン系粘着剤の種々の欠点を改善したポリウレタン粘着剤組成物および該粘着剤組成物を用いた再剥離性が十分な塗工物を提供することである。

【解決手段】 ポリエステルポリオールとポリエーテルポリオール及び有機ポリイソシアネートとを2種類の触媒の存在下に反応させて得られる末端に水酸基を有するポリウレタンポリオール(A)に多官能イソシアネート化合物(B)を配合してなるポリウレタン粘着剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステルポリオールとポリエーテルポリオール及び有機ポリイソシアネートとを2種類の触媒の存在下に反応させて得られる末端に水酸基を有するポリウレタンポリオール(A)に多官能イソシアネート化合物(B)を配合してなるポリウレタン粘着剤組成物。

【請求項2】 2種類の触媒のうち少なくとも1種類が、有機金属系化合物であることを特徴とする請求項1記載のポリウレタン粘着剤組成物。

【請求項3】 2種類の触媒のうち少なくとも1種類が、有機錫系化合物であることを特徴とする請求項1記載のポリウレタン粘着剤組成物。

【請求項4】 2種類の触媒が、2-エチルヘキサン酸錫、ジブチル錫ジラウレートであることを特徴とする請求項1記載のポリウレタン粘着剤組成物。

【請求項5】 2-エチルヘキサン酸錫、ジブチル錫ジラウレートの重量比が、2-エチルヘキサン酸錫/ジブチル錫ジラウレート<1であることを特徴とする請求項4記載のポリウレタン粘着剤組成物。

【請求項6】 ポリウレタンポリオール(A)を得る温度が、100℃以下であることを特徴とする請求項1〜5いずれか記載のポリウレタン粘着剤組成物。

【請求項7】 ポリエステルポリオールの分子量が1,000〜5,000であることを特徴とする請求項1〜6何れか記載のポリウレタン粘着剤組成物。

【請求項8】 ポリエーテルポリオールの分子量が1,000〜5,000であることを特徴とする請求項1〜6何れか記載のポリウレタン粘着剤組成物。

【請求項9】 ポリエーテルポリオールの一部もしくは全部が、分子量2,500〜3,500であり、かつ1分子中に少なくとも3個以上の水酸基を有することであることを特徴とする請求項1〜6何れか記載のポリウレタン粘着剤組成物。

【請求項10】 請求項1〜9何れか記載のポリウレタン粘着剤組成物の塗工物。

【請求項11】 基材が、プラスチックフィルムもしくはプラスチックシートであることを特徴とする請求項10記載の塗工物。

【請求項12】 基材が、ポリウレタンであることを特徴とする請求項10記載の塗工物。

【請求項13】 基材が、紙であることを特徴とする請求項10記載の塗工物。

【請求項14】 基材が、ポリウレタン発泡体であることを特徴とする請求項10記載の塗工物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリウレタン粘着剤組成物および該粘着剤組成物を用いたテープ、ラベル、シール、化粧用シート、滑り止めシート、両面粘着テープ等の再剥離性に優れた塗工物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来のアクリル系粘着剤を用いたテープ、ラベル、シール、化粧用シート、滑り止めシート、両面粘着テープ等の塗工物は、粘着力に優れているが、再剥離性が十分でなく被着体に貼付した後、被着体から剥がした時、被着体への糊残り、粘着力の上昇という問題があった。特に剥がす速度により粘着力が変化し窓ガラス、自動車のガラス等にPETに粘着剤をコーティングしたシートを貼る場合、気泡がなく綺麗に貼るために貼り直しが容易ではなかった。また、粘着力の弱い微粘着にした時、保持力が無くなったり、硬化剤の量により粘着力が非常にばらつくという問題があった。

【0003】 一方、ウレタン系粘着剤を用いたテープ、ラベル、シール、化粧用シート、滑り止めシート、両面粘着テープ等の塗工物は、塗工物に求められる種々の物性は、満足できるものの、樹脂溶液の高粘度化、反応制御、原料コスト等の問題があった。特に、反応の進行に伴う樹脂溶液の相溶性、架橋性を制御することが困難であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はアクリル系粘着剤を用いた塗工物の剥離時の糊残り、粘着力の上昇、安定な微粘着が得にくいといういわゆる再剥離性が悪いという欠点、ウレタン系粘着剤の上記記載の種々の欠点を改善したポリウレタン粘着剤組成物および該粘着剤組成物を用いた再剥離性が十分な塗工物を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 従来は、相溶性及び反応性の異なるポリエステルポリオールとポリエーテルポリオールの様な2種類以上のポリオールモノマーと有機ポリイソシアネート化合物とを単独の触媒存在下で反応させていた。この系では、しばしば反応溶液が濁ったり、ゲル化するという問題があった。特に反応温度が100℃以下の時に著しい。そこで反応条件を種々検討した結果、2種類の触媒を用いることにより、反応溶液が濁ったりゲル化したりすることなくポリウレタン樹脂が得られることを見出した。

【0006】 すなわち、第一の発明は、ポリエステルポリオールとポリエーテルポリオール及び有機ポリイソシアネートとを2種類の触媒の存在下に反応させて得られる末端に水酸基を有するポリウレタンポリオール(A)に多官能イソシアネート化合物(B)を配合してなるポリウレタン粘着剤組成物である。第二の発明は、2種類の触媒のうち少なくとも1種類が、有機金属系化合物であることを特徴とする第一発明記載のポリウレタン粘着剤組成物である。第三の発明は、2種類の触媒のうち少なくとも1種類が、有機錫系化合物であることを特徴とする第一発明記載のポリウレタン粘着剤組成物である。

【0007】 第四の発明は、2種類の触媒が、2-エチ

ルヘキサン酸錫、ジブチル錫ジラウレートであることを特徴とする第一発明記載のポリウレタン粘着剤組成物である。第五の発明は、2-エチルヘキサン酸錫、ジブチル錫ジラウレートの重量比が、2-エチルヘキサン酸錫/ジブチル錫ジラウレート<1であることを特徴とする第四発明記載のポリウレタン粘着剤組成物である。第六の発明は、ポリウレタンポリオール(A)を得る温度が、100℃以下であることを特徴とする第一発明～第五発明いずれか記載のポリウレタン粘着剤組成物である。

【0008】第七の発明は、ポリエステルポリオールの分子量が1,000～5,000であることを特徴とする第一発明～第六発明いずれか記載のポリウレタン粘着剤組成物である。第八の発明は、ポリエーテルポリオールの分子量が1,000～5,000であることを特徴とする第一発明～第六発明いずれか記載のポリウレタン粘着剤組成物である。第九の発明は、ポリエーテルポリオールの一部もしくは全てが、分子量2,500～3,500であり、かつ1分子中に少なくとも3個以上の水酸基を有することを特徴とする第一発明～第六発明いずれか記載のポリウレタン粘着剤組成物である。

【0009】第十の発明は、第一発明～第九発明いずれか記載のポリウレタン粘着剤組成物の塗工物である。第十一の発明は、基材が、プラスチックフィルムもしくはプラスチックシートであることを特徴とする第十発明記載の塗工物である。第十二の発明は、基材が、ポリウレタンであることを特徴とする第十発明記載の塗工物である。第十三の発明は、基材が、紙であることを特徴とする第十発明記載の塗工物である。

【0010】第十四の発明は、基材が、ポリウレタン発泡体であることを特徴とする第十発明記載の塗工物である。

【0011】

【発明の実施の形態】

【0012】本発明に用いるポリエステルポリオールとしては公知のポリエステルポリオールが用いられる。酸成分としてテレフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸等が挙げられ、グリコール成分としてエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ブチレングリコール、1,6-ヘキサングリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、3,3'-ジメチロールヘプタン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ブチルエチルペンタンジオール、ポリオール成分としてグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。その他、ポリカプロラクトン、ポリ(β-メチル-γ-バレロラクトン)、ポリバレロラクトン等のラクトン類を開環重合して得られるポリエステルポリオール

等も挙げられる。ポリエステルポリオールの分子量は低分子量から高分子量まで使用可能であるが、好ましくは分子量が1,000～5,000のポリエステルポリオール、更に好ましくは分子量2,500～3,500のポリエステルポリオールを用いる。分子量が1,000以下では反応性が高くなり、ゲル化しやすくなる。また、分子量が5,000以上では反応性が低くなり、さらにはポリウレタンポリオール(A)自体の凝集力が小さくなる。その使用量はポリウレタンポリオール(A)を構成するポリオール中10～70モル%が好ましい。更に好ましくは、35～65モル%である。

【0013】本発明に用いるポリエーテルポリオールとしては公知のポリエーテルポリオールが用いられる。例えば、水、プロピレングリコール、エチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の低分子量ポリオールを開始剤として用いて、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン等のオキシラン化合物を重合させることにより得られるポリエーテルポリオール、具体的にはポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の官能基数が2以上のものが用いられる。ポリエーテルポリオールの分子量は低分子量から高分子量まで使用可能であるが、好ましくは分子量が1,000～5,000のポリエーテルポリオール、更に好ましくは分子量が2,500～3,500のポリエーテルポリオールを用いる。分子量が1,000以下では反応性が高くなり、ゲル化しやすくなる。また、分子量が5,000以上では反応性が低くなり、さらにはポリウレタンポリオール(A)自体の凝集力が小さくなる。その使用量はポリウレタンポリオール(A)を構成するポリオール中20～80モル%が好ましい。更に好ましくは、40～65モル%である。

【0014】また、本発明では必要に応じて一部エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ブチルエチルペンタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のグリコール類、エチレンジアミン、N-アミノエチルエタノールアミン、イソホロンジアミン、キシリレンジアミン等の多価アミン類も併用することができる。

【0015】本発明に用いるポリエーテルポリオールは、2官能性のポリエーテルポリオールも用いることができるが、分子量が1,000～5,000であり、かつ1分子中に少なくとも3個以上の水酸基を有するポリエーテルポリオールを一部もしくは全部用いることにより、更に粘着力と再剥離性のバランスがとれる。分子量が1,000以下で3官能以上のポリオールは反応性が高くなり、ゲル化しやすくなる。また、分子量が5,000以上で3官能以上のポリオールは反応性が低くなり、さらにはポリウレタンポリオール(A)自体の凝集力が小さくなる。好ましくは分子量2,500～3,500

00以下で少なくとも3官能以上のポリオールを一部もしくは全部用いる。

【0016】本発明に用いられる有機ポリイソシアネート化合物としては公知の芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート等が挙げられる。

【0017】芳香族ポリイソシアネートとしては1, 3-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-トリス(トリレンジイソシアネート)トリエン、1, 3, 5-トリイソシアネートベンゼン、ジアニジンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、4, 4', 4"-トリフェニルメタントリイソシアネート等を挙げることができる。

【0018】脂肪族ポリイソシアネートとしてはトリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1, 2-プロピレンジイソシアネート、2, 3-ブチレンジイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げることができる。

【0019】芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては ω , ω' -ジイソシアネート-1, 3-ジメチルベンゼン、 ω , ω' -ジイソシアネート-1, 4-ジメチルベンゼン、 ω , ω' -ジイソシアネート-1, 4-ジエチルベンゼン、1, 4-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1, 3-テトラメチルキシリレンジイソシアネート等を挙げることができる。

【0020】脂環族ポリイソシアネートとしては3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、1, 3-シクロペンタンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサジイソシアネート、メチル-2, 4-シクロヘキサジイソシアネート、メチル-2, 6-シクロヘキサジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、1, 4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン等を挙げることができる。

【0021】また一部上記ポリイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体、水と反応したビュレット体、イソシアヌレート環を有する3量体等も併用することができる。

【0022】本発明に用いられるポリイソシアネートとしては、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、3-イソシアネ

ートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(イソホロンジイソシアネート)等が好ましい。

【0023】本発明に用いられる触媒としては公知の触媒を使用することができる。例えば3級アミン系化合物、有機金属系化合物等が挙げられる。

【0024】3級アミン系化合物としてはトリエチルアミン、トリエチレンジアミン、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)-ウンデセン-7 (DBU) 等が挙げられる。

【0025】有機金属系化合物としては錫系化合物、非錫系化合物を挙げることができる。

【0026】錫系化合物としてはジブチル錫ジクロライド、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジプロマイド、ジブチル錫ジマレエート、ジブチル錫ジラウレート(D BTDL)、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫スルファイド、トリブチル錫スルファイド、トリブチル錫オキサイド、トリブチル錫アセテート、トリエチル錫エトキサイド、トリブチル錫エトキサイド、ジオクチル錫オキサイド、トリブチル錫クロライド、トリブチル錫トリクロロアセテート、2-エチルヘキサン酸錫等が挙げられる。

【0027】非錫系化合物としては、例えばジブチルチタニウムジクロライド、テトラブチルチタネート、ブトキシチタニウムトリクロライドなどのチタン系、オレイン酸鉛、2-エチルヘキサン酸鉛、安息香酸鉛、ナフテン酸鉛などの鉛系、2-エチルヘキサン酸鉄、鉄アセチルアセトネートなどの鉄系、安息香酸コバルト、2-エチルヘキサン酸コバルトなどのコバルト系、ナフテン酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸亜鉛などの亜鉛系、ナフテン酸ジルコニウムなどが挙げられる。

【0028】これらの触媒を使用する場合、ポリエステルポリオールとポリエーテルポリオールの2種類のポリオールが存在する系ではその反応性の相違により、単独の触媒の系ではゲル化したり、反応溶液が濁るという問題が生じやすい。2種類の触媒を用いることにより、反応速度、触媒の選択性等が制御可能となり、これらの問題を解決することができる。その組み合わせとしては、3級アミン/有機金属系、錫系/非錫系、錫系/錫系等が用いられるが、好ましくは錫系/錫系、更に好ましくはジブチル錫ジラウレートと2-エチルヘキサン酸錫の組み合わせである。その配合比は重量で2-エチルヘキサン酸錫/ジブチル錫ジラウレート<1である。好ましくは0.2~0.6である。配合比が1以上では、触媒活性のバランスによりゲル化しやすくなる。これらの触媒使用量はポリオールと有機ポリイソシアネートの総量に対して0.01~1.0重量%である。

【0029】本発明に用いられる多官能イソシアネート化合物(B)としては前述の有機ポリイソシアネート化合物及びそれらのトリメチロールプロパンアダクト体、

水と反応したビュレット体、またはイソシアヌレート環を有する3量体等が用いられる。

【0030】本発明に用いられるポリウレタンポリオール(A)と多官能イソシアネート(B)の配合比は(A)100部(重量部)に対して(B)1~20部用いられる。1部以下では凝集力が低下し、20部以上では粘着力が低下する。好ましくは2~10部である。

【0031】本発明のポリウレタンポリオール(A)を得る反応の温度は100℃以下が好ましい。更に好ましくは85℃~95℃である。反応温度が100℃以上になると反応速度、架橋構造の制御が困難であり、所定の分子量、化学構造を有するポリウレタンポリオール(A)が得難くなる。

【0032】本発明に使用される溶剤としては、公知のものを使用できる。例えば、メチルエチルケトン、酢酸エチル、トルエン、キシレン、アセトン等が挙げられる。ポリウレタンポリオール(A)の溶解性、溶剤の沸点等の点から特にトルエンが好ましい。

【0033】本発明に関わるポリウレタン粘着剤には必要に応じてタルク、炭酸カルシウム、酸化チタン等の充填剤、着色剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、消泡剤、光安定剤等の添加剤を配合しても良い。

【0034】本発明に関わるポリウレタン粘着剤は、プラスチックフィルム、プラスチックシート、ポリウレタン、紙、ポリウレタン発泡体等である基材に塗工され用いられる。該塗工物は、テープ、ラベル、シール、化粧用シート、滑り止めシート、両面粘着テープ等としてに好適に使用される。

【0035】本発明におけるプラスチックフィルムまたはプラスチックシートとしては、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム、ナイロンフィルム、処理ポリオレフィンフィルム、未処理ポリオレフィンフィルム等が挙げられる。特に密着性、塗工の容易性からPETフィルムまたはシートが好ましい。それらの基材の厚みは15~100μmであるものが好ましい。また基材への粘着剤の塗工厚みは5~100μmが好ましい。

【0036】本発明におけるポリウレタン基材としては、ポリウレタンシート、ポリウレタンフィルム、ポリウレタン成型加工品等が挙げられる。これらの基材の厚みは発泡体の場合も含めて20~50,000μmであり、基材への塗工厚みは5~100μmが好ましい。

【0037】本発明における紙基材としては、普通紙、コート紙、アート紙等が挙げられる。これらの基材の厚みは15~5,000μmであるものが好ましい。また基材への粘着剤の塗工厚みは5~100μmが好ましい。

【0038】以下に合成例について説明する。

【0039】合成例1

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロート

を備えた4口フラスコにポリエステルポリオールP-1010(2官能ポリエステルポリオール、OH価112、分子量1,000、クラレ株式会社製)108g、ポリエーテルポリオールG-2000(3官能ポリエーテルポリオール、OH価112、分子量1,500、旭電化株式会社製)67g、ヘキサメチレンジイソシアネート(住友バイエル株式会社製)25g、トルエン134g、触媒として2-エチルヘキサン酸鉄0.03g、ナフテン酸鉛0.04gを仕込み、90℃まで徐々に昇温し4時間反応を行う。赤外分光光度計(IR)で残存イソシアネート基を確認し消えていたら反応を終了し冷却する。この反応溶液は無色透明で固形分60%、粘度3,000cps、MN(数平均分子量)15,000、MW(重量平均分子量)50,000であった。

【0040】合成例2

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにポリエステルポリオールF-2010(3官能ポリエステルポリオール、OH価85、分子量2,000、クラレ株式会社製)31g、ポリエーテルポリオールPP-2000(2官能ポリエーテルポリオール、OH価56、分子量2,000、三洋化成工業株式会社製)152g、イソホロンジイソシアネート(ヒュルスジャパン株式会社製)17g、トルエン134g、触媒として2-エチルヘキサン酸鉄0.03g、2-エチルヘキサン酸錫0.02gを仕込み、90℃まで徐々に昇温し3時間反応を行う。IRで残存イソシアネート基を確認し消えていたら反応を終了し冷却する。この反応溶液は無色透明で固形分60%、粘度3,000cps、MN16,000、MW55,000であった。

【0041】合成例3

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにポリエステルポリオールP-1010(2官能ポリエステルポリオール、OH価112、分子量1,000、クラレ株式会社製)81g、ポリエーテルポリオールG-3000B(3官能ポリエーテルポリオール、OH価56、分子量3,000、旭電化株式会社製)101g、ヘキサメチレンジイソシアネート(住友バイエル株式会社製)19g、酢酸エチル134g、触媒として2-エチルヘキサン酸鉄0.03g、テトラブチルチタネート0.02gを仕込み、75℃まで徐々に昇温し5時間反応を行う。IRで残存イソシアネート基を確認し消えていたら反応を終了し冷却する。この反応溶液は無色透明で固形分60%、粘度3,500cps、MN18,000、MW60,000であった。

【0042】合成例4

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにポリエステルポリオールP-1010(2官能ポリエステルポリオール、OH価11

2、分子量1,000、クラレ株式会社製) 81 g、ポリエーテルポリオールG-3000B (3官能ポリエーテルポリオール、OH価56、分子量3,000、旭電化株式会社製) 101 g、ヘキサメチレンジイソシアネート (住友バイエル株式会社製) 19 g、トルエン134 g、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.05 g、2-エチルヘキサン酸錫0.02 gを仕込み、90℃まで徐々に昇温し2時間反応を行う。IRで残存イソシアネート基を確認し消えていたら反応を終了し冷却する。この反応溶液は無色透明で固形分60%、粘度3,300 cps、MN15,500、MW46,000であった。

【0043】合成例5

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにポリエステルポリオールP-1010 (2官能ポリエステルポリオール、OH価112、分子量1,000、クラレ株式会社製) 67 g、ポリエーテルポリオールPP-2000 (2官能ポリエーテルポリオール、OH価56、分子量2,000、三洋化成工業株式会社製) 107 g、ヘキサメチレンジイソシアネート (住友バイエル株式会社製) 26 g、トルエン134 g、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.03 g、2-エチルヘキサン酸錫0.02 gを仕込み、90℃まで徐々に昇温し2時間反応を行う。IRで残存イソシアネート基を確認し消えていたら反応を終了し冷却する。この反応溶液は無色透明で固形分60%、粘度3600 cps、MN16,500、MW50,000であった。

【0044】合成例6

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにポリエステルポリオールP-1010 (2官能ポリエステルポリオール、OH価112、分子量1,000、クラレ株式会社製) 56 g、ポリエーテルポリオールPP-2000 (2官能ポリエーテルポリオール、OH価56、分子量2,000、三洋化成工業株式会社製) 91 g、イソホロンジイソシアネート (ヒュルスジャパン株式会社製) 21 g、タケネートD-140N (イソホロンジイソシアネートトリメチロールプロパンアダクト体、武田薬品工業株式会社製) 31 g、トルエン134 g、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.03 g、2-エチルヘキサン酸錫0.02 gを仕込み、90℃まで徐々に昇温し2時間反応を行う。IRで残存イソシアネート基を確認し消えていたら反応を終了し冷却する。この反応溶液は無色透明で固形分60%、粘度3400 cps、MN17,500、MW60,000であった。

【0045】合成例7

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにポリエステルポリオールP-2010 (2官能ポリエステルポリオール、OH価56、

分子量2,000、クラレ株式会社製) 90 g、ポリエーテルポリオールG-2000 (3官能ポリエーテルポリオール、OH価85、分子量1,500、旭電化株式会社製) 24 g、ヘキサメチレンジイソシアネート (住友バイエル株式会社製) 17 g、酢酸エチル134 g、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.05 gを仕込み、80℃まで徐々に昇温し4時間反応を行う。IRで残存イソシアネート基を確認し消えていたら反応を終了し冷却する。この反応溶液はやや濁った状態で固形分60%、粘度3700 cps、MN16,500、MW54,000であった。

【0046】合成例8

攪拌機、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにブチルアクリレート75 g、2-エチルヘキシルアクリレート20 g、2-ヒドロキシエチルアクリレート5 g、酢酸エチル135 g、トルエン15 g、過酸化ベンゾイル0.2 gからなる溶液を還流冷却器を備えた反応器に入れ、窒素ガス気流下80~85℃にて8時間反応を行う。この溶液は無色透明で固形分39.7%、粘度5,200 cpsであった。

【0047】

【実施例】以下に実施例と比較例について述べる。

【0048】表1にポリウレタン粘着剤組成を示す。

【0049】表2に粘着試験及び再剥離性試験結果を示す。

【0050】試験項目は下記の通りである。

塗工方法：上記粘着剤溶液を剥離紙に乾燥塗膜25μmになるように塗工し100℃-2分乾燥し、塗工物を作成する。室温で1週間エージング後、物性を測定した。粘着力：粘着シートを厚さ0.4 mmのステンレス板 (SUS304) に23℃-65%RHにて粘着し、JISに準じてロール圧着し20分後、ショッパー型剥離試験器にて剥離強度 (180度ピール、引っ張り速度300 mm/分; gf/25 mm) を測定した。

【0051】保持力：粘着シートを厚さ0.4 mmのステンレス板 (SUS304) に貼合わせ面積25 mm×25 mmとして貼合わせ、JISに準じてロール圧着し、40℃中に20分間放置後に1 kgの荷重をかけ、落下するまでの秒数または60分後のずれを測定した。ボールタック：J. Dow式ローリングボール法にて23℃-65%RHの条件下で測定した。

再剥離性：粘着シートをステンレス板 (SUS304)、ガラス板に貼着した後、40℃-65%RHの条件下に放置し、23℃-65%RHに冷却した後、剥離し、糊残り性を官能評価し、剥離後、被着体への糊移行の全くないものを◎、ごくわずかにあるものを○、部分的にあるものを△、完全に移行しているものを×として評価した。

【0052】

【表1】

【表1】

	粘着剤組成 ポリウレタンポリオール (A) 合成例							
	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6	合成例7	合成例8
実施例1	100							
実施例2		100						
実施例3			100					
実施例4				100				
実施例5					100			
実施例6						100		
比較例1							100	
比較例2								100

【0053】配合は、ポリウレタンポリオール (A) 100g に対して多官能イソシアネート化合物 (B) を4g 添加した。なお、配合は、固形分である。
多官能イソシアネート化合物 (B) : タケネートD-1

60N (ヘキサメチレンジイソシアネートトリメチロールプロパンアダクト体 武田薬品工業株式会社製)

【0054】

【表2】

実施例及び比較例	基材	粘着力 (gf)	保持力 (mm)	ボールタック (No.)	再剥離性	
					SUS	ガラス
実施例 1	PET PU	200 250	N. C. N. C.	4-5 5	○ ○	○ ○
実施例 2	PET PU	120 150	N. C. N. C.	4 4-5	○ ○	○ ○
実施例 3	PET PU	220 240	N. C. N. C.	4-5 5	○ ○	◎ ◎
実施例 4	PET PU 紙	300 350	N. C. N. C.	4-5 5	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎
実施例 5	PET PU	330 360	N. C. N. C.	4-5 5	○ ○	○ ○
実施例 6	PET PU	400 480	N. C. N. C.	5 5-6	○ ○	○ ○
比較例 1	PET PU	500 550	N. C. N. C.	4-5 5	△ △	△ △
比較例 2	PET PU 紙	800 770	S. D. S. D.	6-7 6-7	× × ×	△ △ △

基材：PET（ポリエチレンテレフタレート） フィルム厚；25 μ

PU（ポリウレタン） フィルム厚；50 μ

紙 フィルム厚；30 μ

* N. C. : ノンクリーブ

* S. D. : スリップダウン

【0055】以上の結果より、本発明によるポリウレタン粘着剤を用いた塗工物は、再剥離性に優れていることが解る。

【0056】

【発明の効果】本発明のポリウレタン粘着剤組成物は、

合成において2種類の触媒を用いることにより高凝集力で無色透明であり、さらにはアクリル系粘着剤に比べ糊残りが少ないという特徴があり、再剥離性に優れた塗工物が得られる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷
C08G 18/64

識別記号

FI
C08G 18/64

サーチコード（参考）

(72)発明者 鈴木 美子
東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋インキ製造株式会社内

(72)発明者 吉田 光男
東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋インキ製造株式会社内

Fターム(参考) 4J004 AA14 AA17 AB01 CA02 CA04
CA05 CA06 CB02 CB04 CC02
CD00 EA05 FA01

4J034 BA07 CA02 CA03 CA04 CA05
CA15 CA17 CB03 CB04 CB05
CB07 CB08 CC03 CC12 CC23
CC26 CC45 CC52 CC61 CC62
CC65 DA01 DB03 DB07 DF11
DF12 DF16 DF20 DF21 DF22
DG03 DG04 DG05 DG06 DG08
DG14 DH02 DH06 DH10 HA01
HA02 HA07 HA08 HA15 HB08
HB11 HC03 HC12 HC17 HC22
HC26 HC35 HC45 HC46 HC52
HC61 HC64 HC65 HC67 HC70
HC71 HC73 JA32 JA44 KA01
KB02 KC08 KC16 KC17 KC18
KC35 KD02 KD04 KD05 KD12
KD25 KE02 QA05 QC03 QC05
RA05 RA08

4J040 EF111 EF131 EF281 GA07
HD41 HD42 JA09 JB09 KA14
LA01 LA06 MA09 MA10 MB01
MB03 QA01 QA05